

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-140346

(43)Date of publication of application : 14.05.2003

(51)Int.Cl. G03F 7/039
C08F 20/26
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-338138

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.2001

(72)Inventor : FUJIWARA TADAYUKI

KUWANO HIDEAKI

WAKIZAKA YUKIYA

KAMON YOSHIHIRO

(54) POLYMER FOR RESIST AND CHEMICALLY AMPLIFYING RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a (co)polymer for a resist and a chemically amplifying resist composition in which higher resolution can be obtained by lithography such as DUV excimer laser lithography and electron beam lithography.

SOLUTION: The (co)polymer for a resist is changed to be soluble with an alkali aqueous solution with an acid and is obtained by single polymerization of the following monomer or by copolymerization of the monomer with other monomers. The monomer has an optically active lactone skeleton such as an optical activated compound of (meth)acrylate having γ -butyrolactone ring which may have substituents on the lactone ring except for substituents containing (meth)acryloyloxy groups.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A polymer for resist (**) which is a polymer for resist (**) which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with acid, and is produced by carrying out copolymerization of the monomer which has an optical activity lactone skeleton to a monomer of homopolymerization or others.

[Claim 2] The polymer for resist (**) according to claim 1, wherein a monomer which has an optical activity lactone skeleton is an optically active substance of acrylate which has the gamma-butyrolactone ring which may have substituents other than a substituent containing a (meth)acryloyloxy group on a lactone ring (meta).

[Claim 3] The copolymer for resist according to claim 1 or 2, wherein other monomers are monomers which have an alicyclic skeleton.

[Claim 4] A monomer which it has an alicyclic skeleton Cyclohexyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, adamantyl (meta) acrylate, The polymer for resist (**) according to claim 3 being at least one sort chosen from a group which consists of a derivative which has a substituent on tricyclo deca nil (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, and these alicyclic rings.

[Claim 5] A chemical amplification type resist composition containing a polymer for resist (**) according to claim 1 to 4 and a photo-oxide generating agent.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the suitable polymer for resist (**) and chemical amplification type resist composition for micro processing which uses an excimer laser or an electron beam about the polymer for resist (**), and a chemical amplification type resist composition.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, in the field of micro processing in manufacture of a semiconductor device or a liquid crystal element, minuteness making is progressing quickly by progress of the lithography technology. Generally as the technique of the minuteness making, the short wavelength formation of an exposure light source is used, and it has been changing from the ultraviolet rays specifically represented by the conventional g line and i line to DUV.

[0003] A KrF excimer laser (248 nm) lithography technology is introduced into a commercial scene now, The ArF excimer laser (193 nm) lithography technology which measured short wavelength formation tends to be introduced, and also F₂ excimer laser (157 nm) lithography technology is studied as next-generation art. It inquires energetically also about the electron beam lithography technology as a lithography technology of a type different these and a little.

[0004] As resist of high resolution to the light source or electron beam of such short wavelength, "chemical amplification type resist" is advocated by the International business machine (IBM) company, and improvement and development of this chemical amplification type resist are furthered energetically now.

[0005] In [the resin used for resist in the short wavelength formation of a light source is also obliged to the

structural change, and] KrF excimer laser lithography, In [what protected high polyhydroxy styrene of transparency and its hydroxyl group with the dissolution control group of acid dissociation nature against 248 nm is used, and] ArF excimer laser lithography, Since it is [that transparency is insufficient and] almost unusable in 193 nm in the above-mentioned resin, in 193 nm, transparent acrylic resin or cycloolefin system resin attracts attention. As acrylic resin, JP,4-39665,A, JP,10-207069,A, etc. are mentioned and JP,10-153864,A etc. are mentioned about cycloolefin system resin.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, still higher definition is searched for in connection with the minuteness making of a pattern. Therefore, the purpose of this invention is to provide the polymer for resist (**) and chemical amplification type resist composition in which higher resolution is obtained in lithography, such as DUV excimer laser lithography and electron-beam lithography.

[0007]

[Means for Solving the Problem]This invention is a polymer for resist (**) which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with acid, and is a polymer for resist (**) produced by carrying out copolymerization of the monomer which has an optical activity lactone skeleton to a monomer of homopolymerization or others. As for a monomer which has an optical activity lactone skeleton, it is preferred that it is an optically active substance of acrylate which has the gamma-butyrolactone ring which may have substituents other than a substituent containing a (meth)acryloyloxy group on a lactone ring (meta).

[0008]It is preferred that it is a monomer which has an alicyclic skeleton as other monomers. As a monomer which it has, an alicyclic skeleton Cyclohexyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, adamantyl (meta) acrylate, At least one sort of monomers chosen from a group which consists of a derivative which has a substituent on tricyclo deca nil (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, and these alicyclic rings are preferred.

[0009]This invention is a chemical amplification type resist composition containing this polymer for resist (**) and photo-oxide generating agent.

[0010]

[Embodiment of the Invention]The monomer which has an optical activity lactone skeleton used for this invention needs to have a vinyl group content substituent on the lactone ring. As a vinyl group content substituent, for example, an acryloyloxy group, a methacryloyloxy group, a vinyl group, an allyl group, etc. are mentioned, and an acryloyloxy group and a methacryloyloxy group (henceforth a (meth)acryloyloxy group) are especially preferred.

[0011]On the lactone ring of the monomer which has an optical activity lactone skeleton used for this invention, it may have substituents other than a vinyl group content substituent. As such a substituent, for example, an alkyl group, hydroxyl, a carboxyl group, an alkoxyl group, etc. are mentioned, and an alkyl group, hydroxyl, and a carboxyl group are especially preferred.

[0012]As a lactone skeleton contained in this monomer, for example, a gamma-butyrolactone ring, delta-valerolactone ring, etc. are mentioned, and a gamma-butyrolactone ring is especially preferred.

[0013]The optically active substance of the acrylate which has the gamma-butyrolactone ring which may have substituents other than the substituent containing a (meth)acryloyloxy group on the lactone ring as

such a monomer (meta) is preferred, Specifically (R)-beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone, (S)-beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone, (R)-beta-methacryloyloxy beta-methyl-gamma-butyrolactone, (S)-beta-methacryloyloxy beta-methyl-gamma-butyrolactone, (R)-alpha-methacryloyloxy gamma-butyrolactone, (S)-alpha-methacryloyloxy gamma-butyrolactone, etc. can be illustrated. Especially, (R)-beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone and (S)-beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone are preferred.

[0014]More than 80%ee of the optical purity of the monomer which has a lactone skeleton is preferred, more than its 90%ee is more preferred, and more than its 95%ee especially is preferred.

[0015]If needed, the monomer which has a lactone skeleton can be independent, or can be used combining two or more sorts.

[0016]The monomer which has a lactone skeleton can give the adhesion over a substrate to the polymer produced by polymerizing (**), and its resin composition, and the thing containing the protective group from which it is desorbed especially with acid can give the high sensitivity at 193 nm. The conformation of the polymer (**) changed by using the monomer which has a still optical activity lactone skeleton, and I think that the definition as resist improves.

[0017]The polymer for resist (**) of this invention is obtained by carrying out copolymerization of the monomer which has an optical activity lactone skeleton to the monomer of homopolymerization or others. The monomer which the monomer etc. which have polar groups which have an alicyclic skeleton, such as a monomer, a hydroxy group, a carboxyl group, and a cyano group, as other monomers are mentioned, and has an alicyclic skeleton especially is preferred. Since a copolymer can carry out soluble improvement, copolymerization of the monomer which has polar groups, such as a hydroxy group, a carboxyl group, and a cyano group, can be carried out in the range which does not injure the performance as resist. Other monomers may combine two or more sorts.

[0018]The monomer which has an alicyclic skeleton can give high dry etching resistance to the copolymer produced by polymerizing, and its resin composition, and the thing containing the protective group from which it is desorbed especially with acid can also give the high sensitivity at 193 nm.

[0019]As a monomer which it has, an alicyclic skeleton Cyclohexyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, adamantyl (meta) acrylate, The derivative which has substituents, such as an alkyl group, hydroxyl, and a carboxyl group, on tricyclo deca nil (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, and the alicyclic ring of these monomers is preferred. In particular, 1-ISOBONIL methacrylate, 2-methacryloyloxy 2-methyladamantan, cyclohexyl methacrylate, adamantyl methacrylate, tricyclo deca nil methacrylate, and dicyclopentadienyl methacrylate are preferred.

[0020]In the polymer for resist (**) of this invention, 5-90-mol% of the copolymerization composition ratio of a monomeric unit which has an optical activity lactone skeleton is desirable, is more desirable, and is desirable. [especially 20-50 mol% of] [10-70 mol% of]

[0021]although the weight average molecular weight in particular of the polymer for resist (**) of this invention is not limited -- desirable -- 1,000-100,000 -- it is the range of 3,000-30,000 more preferably. Dry etching resistance improves, resist shape becomes good, so that it is large, its solubility over a resist solvent improves and its resolution improves, so that weight average molecular weight is small.

[0022]What is called the dropping polymerizing method that trickles beforehand the monomer solution made

to dissolve a monomer and a polymerization initiator in an organic solvent as a method of manufacturing the polymer for resist (**) of this invention, into the organic solvent held to constant temperature, for example is simple, and preferred.

[0023]Although the organic solvent in particular used for the dropping polymerizing method is not limited, the solvent which can dissolve both a monomer and the copolymer obtained is preferred, for example, 1,4-dioxane, isopropyl alcohol, acetone, a tetrahydrofuran, etc. are mentioned.

[0024]Although the polymerization initiator in particular used for the dropping polymerizing method is not limited. For example, organic peroxide, such as azo compounds, such as azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), and dimethyl 2,2'-azobis (2-methylpropionate), and benzoyl peroxide, etc. are mentioned. Mercaptans, such as n-butyl mercaptan and n-octyl mercaptan, may be used together as a chain transfer agent.

[0025]Although the polymerization temperature in particular in the dropping polymerizing method is not limited, the range of 50–150 °C is preferred. Although drop time in particular is not limited, it is 3 hours or more and it is preferred to hold the temperature after the end of dropping further for about 2 hours, and to complete a polymerization.

[0026]After the polymer solution for resist (**) which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with the acid manufactured by the dropping polymerizing method is diluted with good solvents, such as a tetrahydrofuran and 1,4-dioxane, by suitable solution viscosity, it is dropped into a lot of poor solvents, such as heptane, methanol, and water, and is deposited. Then, a ** exception fully dries the sludge. Although this process is called reprecipitation and it may become unnecessary by a case, it is dramatically effective in order to remove the unreacted monomer which remains in a polymerization solution, or a polymerization initiator. If it can do, it is more desirable to remove these unreacted materials, since it may have an adverse effect on resist performance if it remains as it is.

[0027]Then, the dry polymer (**) is dissolved in a solvent. As such a solvent, for example Straight-chain-shape ketone; cyclopentanones, such as 2-pentanone and 2-hexanone, Cyclic ketone, such as cyclohexanone; Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoalkyl ether acetate, such as propylene glycol monoethyl ether acetate; Ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoalkyl ether acetate, such as ethylene glycol monoethyl ether acetate; Propylene glycol monomethyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as propylene glycol monoethyl ether; Ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoalkyl ether, such as ethylene glycol monoethyl ether; Diethylene glycol dimethyl ether, Diethylene-glycol alkyl ether, such as diethylene-glycol diethylether; alcohols; ethylene carbonate, such as ester species; cyclohexanols, such as ethyl acetate and ethyl lactate, and 1-octanol, gamma-butyrolactone, etc. are mentioned. They can be used for them for two or more sorts, these solvents being able to be independent or mixing.

[0028]Next, the chemical amplification type resist composition of this invention is explained. The photo-oxide generating agent which is an ingredient of the chemical amplification type resist composition of this invention can be arbitrarily chosen out of a thing usable as an acid generator of a chemical amplification type resist composition. A photo-oxide generating agent can be independent, or can be used combining two or more sorts.

[0029]As such a photo-oxide generating agent, for example, an onium salt compound, a sulfonimide

compound, sulfone compounds, a sulfonic acid ester compound, a quinone diazide compound, a diazomethane compound, etc. are mentioned, and an onium salt compound is especially preferred. As an onium salt compound, sulfonium salt, iodonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, pyridinium salt, etc. can be mentioned.

[0030] As a concrete compound which can be used as a photo-oxide generating agent, Triphenylsulfonium triflate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, Triphenylsulfonium naphthalene sulfonate, benzyl(hydroxyphenyl) methyl sulfonium toluenesulfonate, Diphenyliodonium triflate, diphenyliodonium pyrene sulfonate, diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, diphenyliodoniumhexafluoroantimonate, etc. can be mentioned.

[0031] Although the amount of the photo-oxide generating agent used is suitably determined by the kind of photo-oxide generating agent to be used, it is usually 0.5 to 10 weight section preferably 0.1 to 20 weight section per [which becomes meltable to an alkaline aqueous solution with acid] resin 100 weight section. There is a possibility that it may become difficult to make the chemical reaction by the catalysis of the acid by which it was generated by exposure fully occur if there is too little amount of the photo-oxide generating agent used, There is a possibility of the stability of a resist composition falling if too large, or spreading unevenness arising when applying a constituent, or generating SCUM etc. at the time of development.

[0032] Furthermore, various additive agents, such as a surface-active agent, a quencher, a sensitizer, an antihalation agent, preservation stabilizer, and a defoaming agent, can also be blended with the chemical amplification type resist composition of this invention if needed.

[0033] As a surface-active agent, it is a following trade name besides the Nonion system surface-active agents, such as polyoxyethylene lauryl ether and a polyethylene-glycol JIRAU rate, for example, Poly flow No.75 (made by the Kyoisha chemicals company), the megger fax F173 (made by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), Sir chlorofluocarbon SC-105 (made by Asahi Glass Co., Ltd.), L-70001 (made by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), etc. are mentioned.

[0034]

[Example] Hereafter, this invention is concretely explained based on an example. Physical-properties measurement of a copolymer and evaluation of resist were performed by the following methods.

[0035] By the <weight-average-molecular-weight> gel permeation chromatography (GPC), it asked by poly-methyl-methacrylate conversion. Chloroform or a tetrahydrofuran was used for the solvent.

[0036] It asked by measurement of <average copolymerization composition ratio [of a copolymer] (mol %)> ¹H-NMR. Heavy chloroform or heavy acetone was used for the solvent.

[0037] After exposing the resist film formed on the <sensitivity> silicon wafer, after-exposure bake was performed promptly, and it ranked second, developed negatives, rinsed and dried with the alkali developing solution, and the resist pattern was formed. The light exposure which forms a line and space pattern (last shipment=1/1) in 1/1 of line width was measured as sensitivity.

[0038] The lower limit (micrometer) of the resist pattern resolved when it exposes with the <resolution> above-mentioned light exposure was made into resolution.

[0039] [Example 1] The temperature of the water bath was raised to 80 **, putting in and stirring 20.0 g of 1,4-dioxane under a nitrogen atmosphere in the flask provided with the nitrogen feed port, the agitator, the capacitor, and the thermometer. 2-methacryloyloxy 2-methyladamantan (abbreviation:) [MAdMA and]

molecular weight =234 29.3g and (S)-beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone (abbreviation:(S)-).

[HGBMA and] The monomer solution which mixed molecular weight =170, 99% of purity, and optical purity 93% ee 21.2g, 62.5 g of 1,4-dioxane, and 2.1 g of azobisisobutyronitrile is dropped into a flask over 6 hours with constant speed.

Then, the temperature of 80 °C was held for 2 hours.

Subsequently, the obtained reaction solution was diluted with the tetrahydrofuran twice [about], and it was dropped, agitating in about 10 times as much methanol, and precipitate of a white sludge (copolymer A-1) was obtained. The precipitate was carried out and it dried at 60 °C under decompression for about 40 hours.

[0040]When each physical properties of the obtained copolymer A-1 for resist were measured, weight average molecular weight was 8,400 and the copolymerization composition ratio was MAdMA/(S)-HGBMA= 50/50-mol %.

[0041]Subsequently, the copolymer A-1 for resist of 100 weight sections, the amount part of triphenylsulfonium triflate duplexes which is photo-oxide generating agents, After mixing propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 500 weight section which is a solvent and considering it as a homogeneous solution, it filtered with the membrane filter with the aperture of 0.1 micrometer, and the chemical amplification type resist composition solution was adjusted.

[0042]After carrying out the spin coat of this resist composition solution on a silicon wafer, using the hot plate, prebaking was performed for 60 seconds at 120 °C, and the resist film of 0.5 micrometer of thickness was formed. Subsequently, after exposing using an ArF excimer laser exposure machine, after-exposure bake was performed for 60 seconds at 120 °C using the hot plate. Subsequently, negatives were developed at the room temperature using tetramethylammonium hydroxide solution 2.38% of the weight, it washed and dried with pure water, and the resist pattern was formed. The evaluation result of the obtained resist pattern was shown in Table 1.

[0043][Example 2] -- (S)-beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone -- (R)-beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone (abbreviation:(R)-) [HGBMA and] The copolymer A-2 for resist was obtained like Example 1 except molecular weight =170, 99% of purity, and 93% of optical purity having changed into ee. When each physical properties of the obtained copolymer A-2 for resist were measured, weight average molecular weight was 8,300 and the copolymerization composition ratio was MAdMA/(R)-HGBMA= 50/50-mol %.

[0044]Subsequently, except having changed the copolymer A-1 for resist into A-2, the chemical amplification type resist composition solution was adjusted like Example 1, and the result of having evaluated the resist pattern was shown in Table 1.

[0045][Comparative example 1] The copolymer A-3 for resist was obtained like Example 1 except having changed (S)-beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone into racemate beta-methacryloyloxy gamma-butyrolactone (abbreviation: HGBMA, molecular weight =170, 99% of purity). When each physical properties of the obtained copolymer A-3 for resist were measured, weight average molecular weight was 8,400 and the copolymerization composition ratio was MAdMA/HGBMA= 50/50-mol %.

[0046]Subsequently, except having changed the copolymer A-1 for resist into A-3, the chemical amplification type resist composition solution was adjusted like Example 1, and the result of having evaluated

the resist pattern was shown in Table 1.

[0047]

[Table 1]

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
実施例 1	3 . 6	0 . 1 5
実施例 2	3 . 6	0 . 1 5
比較例 1	3 . 6	0 . 1 6

[0048]

[Effect of the Invention]By using the polymer for resist (**) and chemical amplification type resist composition of this invention, lithography, such as DUV excimer laser lithography and electron-beam lithography, can be performed in higher resolution.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-140346

(P2003-140346A)

(43)公開日 平成15年5月14日(2003.5.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)	
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1	2 H 0 2 5
C 0 8 F 20/26		C 0 8 F 20/26		4 J 1 0 0
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R	

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-338138(P2001-338138)

(22)出願日 平成13年11月2日(2001.11.2)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 藤原 匡之

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三
菱レイヨン株式会社化成製品開発研究所内

(72)発明者 桑野 英昭

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三
菱レイヨン株式会社化成製品開発研究所内

(72)発明者 脇阪 幸也

神奈川県横浜市鶴見区大黒町10番1号 三
菱レイヨン株式会社化成製品開発研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト用重合体および化学増幅型レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 DUVエキシマレーザーリソグラフィー、電子線リソグラフィー等のリソグラフィーにおいて、より高い解像度が得られるレジスト用(共)重合体および化学増幅型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用(共)重合体であって、ラクトン環上に(メタ)アクリロイルオキシ基を含む置換基以外の置換基を有していてもよいγ-ブチロラクトン環を有する(メタ)アクリレートの光学活性体等の光学活性なラクトン骨格を有する単量体を単独重合またはその他の単量体と共重合して得られるレジスト用(共)重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用（共）重合体であって、光学活性なラクトン骨格を有する単量体を単独重合またはその他の単量体と共重合して得られるレジスト用（共）重合体。

【請求項 2】 光学活性なラクトン骨格を有する単量体が、ラクトン環上に（メタ）アクリロイルオキシ基を含む置換基以外の置換基を有していてもよい γ -ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレートの光学活性体であること

【請求項 3】 その他の単量体が、脂環式骨格を有する単量体であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のレジスト用共重合体。

【請求項 4】 脂環式骨格を有する単量体が、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートおよびこれらの脂環式環上に置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 記載のレジスト用（共）重合体。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 に記載のレジスト用（共）重合体および光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、レジスト用（共）重合体および化学増幅型レジスト組成物に関し、特にエキシマレーザーあるいは電子線を使用する微細加工に好適なレジスト用（共）重合体および化学増幅型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、半導体素子あるいは液晶素子の製造における微細加工の分野においてはリソグラフィ技術の進歩により急速に微細化が進んでいる。その微細化の手法としては一般に露光光源の短波長化が用いられ、具体的には従来の g 線、i 線に代表される紫外線から DUV へ変化してきている。

【0003】 現在では、KrF エキシマレーザー（248 nm）リソグラフィ技術が市場に導入され、更に短波長化を計った ArF エキシマレーザー（193 nm）リソグラフィ技術が導入されようとしており、更に次世代の技術としては F₂ エキシマレーザー（157 nm）リソグラフィ技術が研究されている。また、これらと若干異なるタイプのリソグラフィ技術として電子線リソグラフィ技術についても積極的に研究されている。

【0004】 このような短波長の光源あるいは電子線に対する高解像度のレジストとして、インターナショナル

・ビジネス・マシーン（IBM）社より「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良および開発が精力的に進められている。

【0005】 また、光源の短波長化においてはレジストに使用される樹脂もその構造変化を余儀なくされ、KrF エキシマレーザーリソグラフィにおいては、248 nm に対して透明性の高いポリヒドロキシスチレンやその水酸基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが用いられ、ArF エキシマレーザーリソグラフィにおいては、上記樹脂は 193 nm においては透明性が不十分でほとんど使用不可能であるため、193 nm において透明なアクリル系樹脂あるいはシクロオレフィン系樹脂が注目されている。アクリル系樹脂としては、特開平 4-39665 号公報、特開平 10-207069 号公報等が挙げられ、シクロオレフィン系樹脂については特開平 10-153864 号公報等が挙げられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、パターンの微細化に伴い更に高い解像性が求められている。従って本発明の目的は、DUV エキシマレーザーリソグラフィ、電子線リソグラフィ等のリソグラフィにおいて、より高い解像度が得られるレジスト用（共）重合体および化学増幅型レジスト組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用（共）重合体であって、光学活性なラクトン骨格を有する単量体を単独重合またはその他の単量体と共重合して得られるレジスト用（共）重合体である。光学活性なラクトン骨格を有する単量体は、ラクトン環上に（メタ）アクリロイルオキシ基を含む置換基以外の置換基を有していてもよい γ -ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレートの光学活性体であることが好ましい。

【0008】 その他の単量体としては、脂環式骨格を有する単量体であることが好ましい。脂環式骨格を有する単量体としては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレートおよびこれらの脂環式環上に置換基を有する誘導体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の単量体が好ましい。

【0009】 また本発明は、このレジスト用（共）重合体および光酸発生剤を含有する化学増幅型レジスト組成物である。

【0010】

【発明の実施の形態】 本発明に用いる光学活性なラクトン骨格を有する単量体は、ラクトン環上にビニル基含有置換基を有している必要がある。ビニル基含有置換

基としては、例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基、アリル基等が挙げられ、中でもアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基（以下、（メタ）アクリロイルオキシ基という）が好ましい。

【0011】また、本発明に用いる光学活性なラクトン骨格を有する単量体のラクトン環上には、ビニル基含有置換基以外の置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、アルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基等が挙げられ、中でもアルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基が好ましい。

【0012】この単量体に含まれるラクトン骨格としては、例えば、 γ -ブチロラクトン環、 δ -バレロラクトン環等が挙げられ、中でも γ -ブチロラクトン環が好ましい。

【0013】このような単量体としては、ラクトン環上に（メタ）アクリロイルオキシ基を含む置換基以外の置換基を有していてもよい γ -ブチロラクトン環を有する（メタ）アクリレートの光学活性体が好ましく、具体的には、（R）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、（S）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、（R）- β -メタクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチロラクトン、（S）- β -メタクリロイルオキシ- β -メチル- γ -ブチロラクトン、（R）- α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、（S）- α -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン等が例示できる。中でも、（R）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、（S）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトンが好ましい。

【0014】ラクトン骨格を有する単量体の光学純度は80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、95%以上が特に好ましい。

【0015】また、ラクトン骨格を有する単量体は、必要に応じて単独あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0016】ラクトン骨格を有する単量体は、重合して得られる（共）重合体、およびその樹脂組成物に、基板に対する密着性を付与するものであり、特に酸により脱離する保護基を含有するものは193nmにおける高い感度を付与することができる。さらに光学活性なラクトン骨格を有する単量体を用いることで（共）重合体のコンフォメーションが変化し、レジストとしての解像性が向上すると考えている。

【0017】本発明のレジスト用（共）重合体は、光学活性なラクトン骨格を有する単量体を単独重合またはその他の単量体と共重合して得られる。その他の単量体としては、脂環式骨格を有する単量体、ヒドロキシ基、カルボキシル基やシアノ基等の極性基を有する単量体等が挙げられ、中でも脂環式骨格を有する単量体が好まし

い。ヒドロキシ基、カルボキシル基やシアノ基等の極性基を有する単量体は、共重合体の溶解性向上させることができるので、レジストとしての性能を害さない範囲で共重合することができる。その他の単量体は2種以上を組み合わせてもよい。

【0018】脂環式骨格を有する単量体は、重合して得られる共重合体、およびその樹脂組成物に、高いドライエッチング耐性を付与するものであり、特に酸により脱離する保護基を含有するものは193nmにおける高い感度も付与することができる。

【0019】脂環式骨格を有する単量体としては、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、および、これらの単量体の脂環式環上にアルキル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の置換基を有する誘導体が好ましい。特に、1-イソボニルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、シクロヘキシルメタクリレート、アダマンチルメタクリレート、トリシクロデカニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレートが好ましい。

【0020】本発明のレジスト用（共）重合体において、光学活性なラクトン骨格を有する単量体単位の共重合組成比は5~90モル%が好ましく、10~70モル%がより好ましく、20~50モル%が特に好ましい。

【0021】本発明のレジスト用（共）重合体の重量平均分子量は特に限定されないが、好ましくは1,000~100,000、より好ましくは3,000~30,000の範囲である。重量平均分子量は大きい程ドライエッチング耐性が向上してレジスト形状が良くなり、小さい程レジスト溶剤に対する溶解性が向上して解像度が向上する。

【0022】本発明のレジスト用（共）重合体を製造する方法としては、例えば、あらかじめ、単量体、重合開始剤を有機溶剤に溶解させた単量体溶液を一定温度に保持した有機溶剤中に滴下する、いわゆる滴下重合法が簡便で好適である。

【0023】滴下重合法に用いられる有機溶剤は特に限定されないが、単量体および得られる共重合体のいずれも溶解できる溶剤が好ましく、例えば、1,4-ジオキサン、イソプロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0024】滴下重合法に用いられる重合開始剤は特に限定されないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、ジメチル2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化化合物等が挙げられる。また、n-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類を

連鎖移動剤として併用してもよい。

【0025】滴下重合法における重合温度は特に限定されないが、50～150℃の範囲が好ましい。滴下時間は特に限定されないが、3時間以上であり、さらに滴下終了後2時間程度その温度を保持し、重合を完結させることが好ましい。

【0026】滴下重合法によって製造された酸によりアルカリ水溶液に可溶となるレジスト用（共）重合体溶液は、テトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン等の良溶媒にて適当な溶液粘度に希釈された後、ヘプタン、メタノール、水等の多量の貧溶媒中に滴下して析出させる。その後、その析出物を濾別、十分に乾燥する。この工程は再沈殿と呼ばれ、場合により不要となることもあるが、重合溶液中に残存する未反応の単量体、あるいは、重合開始剤等を取り除くために非常に有効である。これらの未反応物は、そのまま残存しているとレジスト性能に悪影響を及ぼす可能性があるため、できれば取り除いた方が好ましい。

【0027】その後、乾燥した（共）重合体を溶剤に溶解させる。このような溶剤としては、例えば、2-ペンタノン、2-ヘキサノン等の直鎖状ケトン類；シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のジエチレングリコールアルキルエーテル類；酢酸エチル、乳酸エチル等のエステル類；シクロヘキサノール、1-オクタノール等のアルコール類；炭酸エチレン、 γ -ブチrolakton等が挙げられる。これらの溶剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。

【0028】次に本発明の化学増幅型レジスト組成物について説明する。本発明の化学増幅型レジスト組成物の成分である光酸発生剤は、化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として使用可能なものの中から任意に選択することができる。また光酸発生剤は単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0029】このような光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、キノンジアジド化合物およびジアゾメタン化合物等が挙げられ、中でもオニ

ウム塩化合物が好適である。オニウム塩化合物としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。

【0030】光酸発生剤として使用できる具体的な化合物としては、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、（ヒドロキシフェニル）ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等を挙げることができる。

【0031】光酸発生剤の使用量は用いる光酸発生剤の種類により適宜決定されるが、酸によりアルカリ水溶液に可溶となる樹脂100重量部当たり、通常0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。光酸発生剤の使用量が少なすぎると、露光により発生した酸の触媒作用による化学反応を十分に生起させることが困難となるおそれがあり、また多すぎるとレジスト組成物の安定性が低下したり、組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時にスカム等を発生するおそれがある。

【0032】さらに本発明の化学増幅型レジスト組成物には、必要に応じて、界面活性剤、クエンチャー、増感剤、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤等の各種添加剤を配合することもできる。

【0033】界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート等のノニオン系界面活性剤のほか、以下商品名で、ポリフローNo. 75（共栄社化学社製）、メガファックスF173（大日本インキ化学工業社製）、サーフロンSC-105（旭硝子社製）、L-70001（信越化学工業社製）等が挙げられる。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。共重合体の物性測定およびレジストの評価は以下の方法で行った。

【0035】＜重量平均分子量＞ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により、ポリメタクリル酸メチル換算で求めた。溶剤には、クロロホルムあるいはテトラヒドロフランを使用した。

【0036】＜共重合体の平均共重合組成比（モル％）＞¹H-NMRの測定により求めた。溶剤には、重クロロホルムあるいは重アセトンを使用した。

【0037】＜感度＞シリコンウエハー上に形成したレジスト膜を露光した後、直ちに露光後ベークを行い、次いで、アルカリ現像液で現像し、水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。ライン・アンド・スペース

パターン（ $L/S=1/1$ ）を $1/1$ の線幅に形成する露光量を感度として測定した。

【0038】＜解像度＞上記露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（ μm ）を解像度とした。

【0039】〔実施例1〕窒素導入口、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を備えたフラスコに、窒素雰囲気下で、1, 4-ジオキサン20.0gを入れ、攪拌しながら湯浴の温度を80℃に上げた。2-メタクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン（略称：MAdMA、分子量=234）29.3g、（S）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン（略称：（S）-HGBMA、分子量=170、純度99%、光学純度93% ee）21.2g、1, 4-ジオキサン62.5g、アゾビスイソブチロニトリル2.1gを混合した単量体溶液を一定速度で6時間かけて、フラスコ中に滴下し、その後、80℃の温度を2時間保持した。次いで、得られた反応溶液をテトラヒドロフランで約2倍に希釈し、約10倍のメタノール中に攪拌しながら滴下し、白色の析出物（共重合体A-1）の沈殿を得た。得られた沈殿を濾別し、減圧下60℃で約40時間乾燥した。

【0040】得られたレジスト用共重合体A-1の各物性を測定したところ、重量平均分子量は8,400、共重合組成比はMAdMA/（S）-HGBMA=50/50モル%であった。

【0041】次いで、100重量部のレジスト用共重合体A-1、光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリプレート2重量部、溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500重量部を混合して均一溶液としたのち、孔径0.1 μm のメンブランフィルターでろ過し、化学増幅型レジスト組成物溶液を調整した。

【0042】このレジスト組成物溶液をシリコンウエハー上にスピコートしたのち、ホットプレートを用いて、120℃で60秒間プリバークを行い、膜厚0.5 μm のレジスト膜を形成した。次いで、ArFエキシマレーザー露光機を使用して露光した後、ホットプレートを用いて120℃で60秒間露光後バークを行った。次いで、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて室温で現像し、純水で洗浄し、乾燥して、レジストパターンを形成した。得られたレジストパ

ターンの評価結果を表1に示した。

【0043】〔実施例2〕（S）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトンを（R）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン（略称：（R）-HGBMA、分子量=170、純度99%、光学純度93% ee）に変更した以外は実施例1と同様にしてレジスト用共重合体A-2を得た。得られたレジスト用共重合体A-2の各物性を測定したところ、重量平均分子量は8,300、共重合組成比はMAdMA/（R）-HGBMA=50/50モル%であった。

【0044】次いで、レジスト用共重合体A-1をA-2に変更した以外は実施例1と同様にして化学増幅型レジスト組成物溶液を調整し、レジストパターンを評価した結果を表1に示した。

【0045】〔比較例1〕（S）- β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトンをラセミ体 β -メタクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン（略称：HGBMA、分子量=170、純度99%）に変更した以外は実施例1と同様にしてレジスト用共重合体A-3を得た。得られたレジスト用共重合体A-3の各物性を測定したところ、重量平均分子量は8,400、共重合組成比はMAdMA/HGBMA=50/50モル%であった。

【0046】次いで、レジスト用共重合体A-1をA-3に変更した以外は実施例1と同様にして化学増幅型レジスト組成物溶液を調整し、レジストパターンを評価した結果を表1に示した。

【0047】

【表1】

	感度（mJ/cm ² ）	解像度（ μm ）
実施例1	3.6	0.15
実施例2	3.6	0.15
比較例1	3.6	0.16

【0048】

【発明の効果】本発明のレジスト用（共）重合体および化学増幅型レジスト組成物を用いることにより、より高い解像度でDUVエキシマレーザーリソグラフィー、電子線リソグラフィー等のリソグラフィーを行うことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 加門 良啓

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC06 AD03
BE00 BE10 BG00 CB14 CB41
FA17
4J100 AL08P AL08Q BA11P BC04Q
BC08Q BC09Q BC12Q BC37Q
BC53P JA38